

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002413

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-186478  
Filing date: 24 June 2004 (24.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   6 月 2 4 日  
Date of Application:

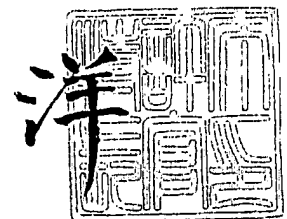
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 8 6 4 7 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 1 8 6 4 7 8 ]

出   願   人            住 友 電 気 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 9 0 0 9

【書類名】 特許願  
【整理番号】 104H0308  
【提出日】 平成16年 6月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 13/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪  
                            製作所内  
    【氏名】 藤上 純  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪  
                            製作所内  
    【氏名】 加藤 武志  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002130  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
    【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100064746  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 深見 久郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100085132  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森田 俊雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100083703  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 仲村 義平  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096781  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 堀井 豊  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100098316  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 野田 久登  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100109162  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 酒井 將行  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008693  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9908053

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

超電導体の原料粉末を金属で被覆した形態の線材を伸線する伸線工程と、  
前記伸線工程後に前記線材を圧延する圧延工程と、  
前記圧延工程後に前記線材を焼結する焼結工程とを備え、  
前記伸線工程と前記圧延工程との間、および前記圧延工程と前記焼結工程との間のうち  
少なくともいずれかが 7 日未満である、超電導線材の製造方法。

## 【請求項 2】

超電導体の原料粉末を金属で被覆した形態の線材を伸線する伸線工程と、  
前記線材を圧延する  $n$  ( $n$  は 2 以上の整数) 回の圧延工程と、  
前記線材を焼結する  $n$  回の焼結工程とを備え、  
前記  $n$  回の圧延工程のうち 1 次圧延工程は前記伸線工程後に行なわれ、  
前記  $n$  回の焼結工程のうち 1 次焼結工程は前記 1 次圧延工程後に行なわれ、  
前記  $n$  回の圧延工程のうち  $k$  ( $k$  は  $n \geq k \geq 2$  を満たす整数) 次圧延工程は、前記  $n$  回  
の焼結工程のうち  $(k-1)$  次焼結工程後に行なわれ、  
前記  $n$  回の圧延工程のうち  $k$  次焼結工程は、前記  $n$  回の圧延工程のうち  $k$  次圧延工程後  
に行なわれ、  
前記伸線工程と前記 1 次圧延工程との間、前記 1 次圧延工程と前記 1 次焼結工程との間、  
前記  $(k-1)$  次焼結工程と前記  $k$  次圧延工程との間、前記  $k$  次圧延工程と前記  $k$  次焼  
結工程との間のうち少なくともいずれか 1 つの間が 7 日未満である、超電導線材の製造方  
法。

## 【請求項 3】

7 日未満である前記間において、前記線材は  $80^{\circ}\text{C}$  以上の温度に保持される、請求項 1  
または 2 に記載の超電導線材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】超電導線材の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、超電導線材の製造方法に関し、より特定のには、高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる超電導線材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、たとえばBi<sub>2</sub>223相などを有する酸化物超電導体を金属被覆した多芯線からなる超電導線材は、液体窒素温度での使用が可能であり、比較的高い臨界電流密度が得られること、長尺化が比較的容易であることから、超電導ケーブルやマグネットへの応用が期待されている。

【0003】

このような超電導線材は、以下のようにして製造されていた。まず、たとえばBi<sub>2</sub>223相などを含む超電導体の原料粉末を金属で被覆した形態を有する線材が作製される。次に、熱処理と圧延とを繰り返すことにより、超電導相が線材の超電導フィラメント部分に配向して生成し、テープ状の超電導線材が得られる。このような超電導線材の製造方法は、たとえば特許第2636049号公報（特開平3-138820号公報）（特許文献1）、特許第2855869号公報（特開平4-292812号公報）（特許文献2）に開示されている。

【特許文献1】特許第2636049号公報（特開平3-138820号公報）

【特許文献2】特許第2855869号公報（特開平4-292812号公報）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来より、超電導線材の性能（たとえば臨界電流値など）を向上するために、各製造工程において最適な製造条件が模索されてきた。しかしながら、最適化された同一の製造条件で超電導線材を製造した場合でも、得られる超電導線材の各々の性能にばらつきが生じるという問題があった。また、得られる超電導線材の中には性能の劣るものも存在しており、高性能な超電導線材を得ることができないという問題があった。

【0005】

したがって、本発明の目的は、高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる超電導線材の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一の局面における超電導線材の製造方法は、超電導体の原料粉末を金属で被覆した形態の線材を伸線する伸線工程と、伸線工程後に線材を圧延する圧延工程と、圧延工程後に線材を焼結する焼結工程とを備えている。伸線工程と圧延工程との間、および圧延工程と焼結工程との間のうち少なくともいずれかが7日未満である。

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、得られる超電導線材の各々の性能にばらつきが生じるのは、以下の原因によるものであることを見出した。伸線工程、圧延工程、および焼結工程の各工程の間において、線材の両端部あるいは超電導体を被覆する金属を介して、大気中のCO<sub>2</sub>（二酸化炭素）、H<sub>2</sub>O（水）、およびO<sub>2</sub>（酸素）などが線材内部に侵入する。これにより、焼結時に超電導相以外の異相が生成したり、線材の厚みが不均一になったりする。焼結時に異相が生成すると、超電導相の生成が妨げられ、臨界電流値などの超電導特性の低下を招く。また、線材の厚みが不均一になると、その後圧延を行なう場合に線材に均一に圧力が加わらなくなり、得られる超電導線材の厚みが不均一になる。その結果、超電導線材の性能にばらつきが生じる。

【0008】

伸線工程、圧延工程、および焼結工程の各工程の間のうち少なくともいずれかを7日未満とすることで、大気中の $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{O}_2$ が原料粉末内部に侵入する前に次の工程を行なうことができる。その結果、焼結時に異相が生成しにくくなり、線材の厚みが均一になるので、高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる。

#### 【0009】

従来、伸線工程と圧延工程との間、および圧延工程と焼結工程との間の線材の保持方法には着目されておらず、その保管時間は特に規定されていなかった。本願発明者らは、これらの工程間の保持時間の差によって得られる超電導線材の各々の性能にばらつきがあることを見出した。

#### 【0010】

本発明の他の局面における超電導線材の製造方法は、超電導体の原料粉末を金属で被覆した形態の線材を伸線する伸線工程と、線材を圧延する $n$  ( $n$ は2以上の整数)回の圧延工程と、線材を焼結する $n$ 回の焼結工程とを備えている。 $n$ 回の圧延工程のうち1次圧延工程は伸線工程後に行なわれる。 $n$ 回の焼結工程のうち1次焼結工程は1次圧延工程後に行なわれる。 $n$ 回の圧延工程のうち $k$  ( $k$ は $n \geq k \geq 2$ を満たす整数)次圧延工程は、 $n$ 回の焼結工程のうち $(k-1)$ 次焼結工程後に行なわれる。 $n$ 回の圧延工程のうち $k$ 次焼結工程は、 $n$ 回の圧延工程のうち $k$ 次圧延工程後に行なわれる。伸線工程と1次圧延工程との間、1次圧延工程と1次焼結工程との間、 $(k-1)$ 次焼結工程と $k$ 次圧延工程との間、 $k$ 次圧延工程と $k$ 次焼結工程との間のうち少なくともいずれか1つの間が7日未満である。

#### 【0011】

本発明者らは鋭意検討した結果、得られる超電導線材の各々の性能にばらつきが生じるのは、以下の原因によるものであることを見出した。超電導線材の製造において、 $n$ 回の圧延工程と $n$ 回の焼結工程とが行なわれる場合に、伸線工程と1次圧延工程との間、1次圧延工程と1次焼結工程との間、 $(k-1)$ 次焼結工程と $k$ 次圧延工程との間、 $k$ 次圧延工程と $k$ 次焼結工程との間において、線材の両端部あるいは超電導体を被覆する金属を介して、大気中の $\text{CO}_2$  (二酸化炭素)、 $\text{H}_2\text{O}$  (水)、および $\text{O}_2$  (酸素)などが原料粉末内部に侵入する。その結果、上述の理由により、超電導線材の性能が低下し、超電導線材の性能にばらつきが生じる。

#### 【0012】

伸線工程と1次圧延工程との間、1次圧延工程と1次焼結工程との間、 $(k-1)$ 次焼結工程と $k$ 次圧延工程との間、および $k$ 次圧延工程と $k$ 次焼結工程との間のうち少なくともいずれか1つの間を7日未満とすることで、大気中の $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{O}_2$ が原料粉末内部に侵入する前に次の工程を行なうことができる。その結果、焼結時に異相が生成しにくくなり、線材の厚みが均一になるので、高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる。

#### 【0013】

従来、 $n$ 回の圧延工程と $n$ 回の焼結工程とが行なわれる場合に、伸線工程と1次圧延工程との間、1次圧延工程と1次焼結工程との間、 $(k-1)$ 次焼結工程と $k$ 次圧延工程との間、および $k$ 次圧延工程と $k$ 次焼結工程との間の線材の保持方法には着目されておらず、その保管時間は特に規定されていなかった。本願発明者らは、これらの工程間の保持時間の差によって得られる超電導線材の各々の性能にばらつきがあることを見出した。

#### 【0014】

本発明の超電導線材の製造方法において好ましくは、7日未満である工程間において、線材を減圧雰囲気下で保持する保持工程をさらに備えている。

#### 【0015】

線材を減圧雰囲気下で保持することで、線材内部に含まれていた $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{O}_2$ などの残留物が線材の両端部あるいは超電導体を被覆する金属を介して外部へ放出される。その結果、焼結時に異相が生成しにくくなり、線材の厚みが均一になるので、一層高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる。

## 【0016】

本発明の超電導線材の製造方法において好ましくは、保持工程は窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気、あるいは乾燥空気雰囲気のうちいずれかの雰囲気で行なわれる。これにより、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{O}_2$ などの不純物が保持工程中に原料粉末内部に侵入することを抑止できる。

## 【0017】

本発明の超電導線材の製造方法において好ましくは、7日未満である工程間において、線材は $80^\circ\text{C}$ 以上の温度に保持される。これにより、線材内部に含まれていた残留物が蒸発しやすくなるので、高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる。

## 【0018】

なお、本発明における圧延および焼結は、それぞれ1回ずつのみ行なわれる場合もあるが、それぞれ複数回(n回)行なわれる場合もある。また、本明細書中において、「1次圧延」とは線材に対して最初に行なう圧延工程を意味しており、「1次焼結」とは線材に対して最初に行なう焼結工程を意味している。また、線材に対して伸線を複数回行なう場合には、「伸線工程」とは1次圧延前に線材に対して行なう最後の伸線を意味している。さらに、「乾燥空気」とは大気圧中での露点がマイナス $20^\circ\text{C}$ 以下である空気を意味している。

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明の超電導線材の製造方法によれば、伸線工程、圧延工程、および焼結工程の各工程の間のうち少なくともいずれかを7日未満とすることで、大気中の $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{O}_2$ が原料粉末内部に侵入する前に次の工程を行なうことができる。その結果、焼結時に異相が生成しにくくなり、線材の厚みが均一になるので、高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

以下、本発明の一実施の形態について図に基づいて説明する。

## 【0021】

図1は、超電導線材の構成を概念的に示す部分断面斜視図である。図1を参照して、たとえば、多芯線の超電導線材について説明する。超電導線材1は、長手方向に延びる複数本の超電導体フィラメント2と、それらを被覆するシース部3とを有している。複数本の超電導体フィラメント2の各々の材質は、たとえばBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系の組成よりなっており、特に、(ビスマスと鉛):ストロンチウム:カルシウム:銅の原子比がほぼ2:2:2:3の比率で近似して表される $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_3$ 相を含む材質が最適である。シース部3の材質は、たとえば銀よりなっている。

## 【0022】

なお、上記においては多芯線について説明したが、1本の超電導体フィラメント2がシース部3により被覆される単芯線構造の酸化物超電導線材が用いられてもよい。

## 【0023】

次に、上記の酸化物超電導線材の製造方法について説明する。

## 【0024】

図2は、本発明の一実施の形態における超電導線材の製造方法を示すフロー図である。また、図3～図8は、図2の各工程を示す図である。

## 【0025】

図2を参照して、たとえば $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_3$ 相の超電導線材を製造する場合、パウダー・イン・チューブ法が用いられる。まず、たとえば5種類の原料粉末( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ )が混合され、熱処理による反応で最終目的の超電導体である $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_3$ 相に変化する中間状態の原料粉末(前駆体粉末)が作製される(ステップS1)。

## 【0026】

次に、図2および図3に示すように、この原料粉末2aがパイプ3a内に充填される（ステップS2）。このパイプ3aは、たとえば銀などの金属よりなり、外径が $\phi 10 \sim 50$  mmで、肉圧が外径の2～20%程度のものである。これにより、超電導体の原料粉末2aをパイプ3aで被覆した形態の線材1aが得られる。

#### 【0027】

次に、図2および図4に示すように、上記線材1aを伸線加工することにより、前駆体を芯材として銀などの金属で被覆されたクラッド線1bが形成される（ステップS3）。このクラッド線1bは、直径がたとえば2～10 mmの丸形状とされる。

#### 【0028】

次に、図2および図5に示すように、筐体20内の保持台22上に、クラッド線1bが7日未満の間保持される（ステップS4）。筐体20は排気管21を有しており、排気管21はたとえば図示しない真空ポンプに接続されている。筐体20内の空気は排気管21を通じて真空ポンプで排気され、これにより、筐体20内はたとえば0.01 MPa以下の減圧雰囲気となっている。また、筐体20内は、たとえば窒素ガス雰囲気や、アルゴンガス雰囲気、または乾燥空気雰囲気にされている。さらに、保持台22の内部にはヒータ23が設置されており、ヒータ23によって保持台22上に保持されたクラッド線1bがたとえば80℃以上に加熱される。クラッド線1bが減圧雰囲気下で保持されることにより、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などが原料粉末2a内部に侵入するのを抑制することができる。また、クラッド線1b内のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などを外部へ除去することができる。

#### 【0029】

次に、図2および図6に示すように、このクラッド線1bが多数束ねられて、たとえば銀などの金属よりなるパイプ3b内に嵌合される（多芯嵌合：ステップS5）。このパイプ3bは、たとえば銀またはその合金などの金属よりなり、外径が $\phi 10 \sim 50$  mmで、肉圧が外径の2～20%程度のものである。これにより、原料粉末2aを芯材として多数有する多芯構造の線材が得られる。

#### 【0030】

次に、図2および図7に示すように、多数の原料粉末2aがシース部3により被覆された多芯構造の線材を伸線加工することによって、原料粉末2aがたとえば銀などのシース部3に埋め込まれた多芯線1cが形成される（ステップS6）。

#### 【0031】

次に、図2および図5に示すように、減圧雰囲気下の筐体20内の保持台22上に、多芯線1cが7日未満の間保持される（ステップS7）。筐体20内は、たとえば窒素ガス雰囲気や、アルゴンガス雰囲気、または乾燥空気雰囲気にされている。多芯線1cが減圧雰囲気下で保持されることにより、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などが原料粉末2a内部に侵入するのを抑制することができる。また、多芯線1c内のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などを外部へ除去することができる。

#### 【0032】

本実施の形態においては、多芯線1cの形成（ステップS6）と、次に説明する1次圧延（ステップS8）との間が7日未満となるように各工程が行なわれる。これにより、多芯線1cの形成（ステップS6）と1次圧延（ステップS8）との間において、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などが原料粉末2a内部に侵入するのを抑制することができる。

#### 【0033】

次に、図2および図8に示すように、多芯線1cに1次圧延加工が施され、それによりテープ状の多芯線1が得られる（ステップS8）。この1次圧延加工は、たとえば圧下率70～90%の条件で行われる。

#### 【0034】

次に、図2および図5に示すように、減圧雰囲気下の筐体20内の保持台22上に、多芯線1が7日未満の間保持される（ステップS9）。筐体20内は、たとえば窒素ガス雰



囲気や、アルゴンガス雰囲気、または乾燥空気雰囲気にされている。多芯線1が減圧雰囲気下で保持されることにより、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などが原料粉末2a内部に侵入するのを抑制することができる。また、多芯線1内のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などを外部へ除去することができる。本実施の形態においては、1次圧延（ステップS8）と、次に説明する1次焼結（ステップS10）との間が7日未満とされる。これにより、1次圧延（ステップS8）と1次焼結（ステップS10）との間において、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などが原料粉末2a内部に侵入するのを抑制することができる。

#### 【0035】

次に、テープ状の多芯線1をたとえば800～850℃の温度まで加熱して、その温度で10～150時間保持することにより、多芯線1に1次焼結が施される（ステップS10）。これにより、原料粉末2aが化学反応を起こし、超電導体フィラメント2となる。

#### 【0036】

次に、図2および図5に示すように、減圧雰囲気下の筐体20内の保持台22上に、多芯線1が7日未満の間保持される（ステップS11）。筐体20内は、たとえば窒素ガス雰囲気や、アルゴンガス雰囲気、または乾燥空気雰囲気にされている。多芯線1が減圧雰囲気下で保持されることにより、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などが超電導体フィラメント2内部に侵入するのを抑制することができる。また、多芯線1内のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などを外部へ除去することができる。本実施の形態においては、1次焼結（ステップS10）と、次に説明する2次圧延（ステップS12）との間が7日未満とされる。これにより、1次焼結（ステップS10）と2次圧延（ステップS12）との間において、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などがフィラメント2内部に侵入するのを抑制することができる。

#### 【0037】

次に、図2および図8に示すように多芯線1に2次圧延加工が施される（ステップS12）。この2次圧延加工は、たとえば圧下率0～20%の条件で行われる。

#### 【0038】

次に、図2および図5に示すように、減圧雰囲気下の筐体20内の保持台22上に、多芯線1が7日未満の間保持される（ステップS13）。筐体20内は、たとえば窒素ガス雰囲気や、アルゴンガス雰囲気、または乾燥空気雰囲気にされている。多芯線1が減圧雰囲気下で保持されることにより、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などが超電導体フィラメント2内部に侵入するのを抑制することができる。また、多芯線1内のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などを外部へ除去することができる。本実施の形態においては、2次圧延（ステップS12）と、次に説明する2次焼結（ステップS14）との間が7日未満とされる。これにより、2次圧延（ステップS12）と2次焼結（ステップS14）との間において、大気中のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>などがフィラメント2内部に侵入するのを抑制することができる。

#### 【0039】

次に、多芯線1を加圧雰囲気下で800～850℃の温度まで加熱して、その温度で10～150時間保持することにより、多芯線1に2次焼結が施される（ステップS14）。これにより、本実施の形態の超電導線材が得られるが、2次焼結後に圧延および焼結がさらに行なわれてもよいし、上記の2次圧延および2次焼結が省略されてもよい。

#### 【0040】

本実施の形態の超電導線材の製造方法は、超電導体の原料粉末2aを金属で被覆した形態の線材1aを伸線する伸線工程（ステップS6）と、伸線工程（ステップS6）後に多芯線1cを圧延する1次圧延工程（ステップS8）と、1次圧延工程（ステップS8）後に多芯線1を焼結する1次焼結工程（ステップS10）とを備えている。伸線工程（ステップS6）と1次圧延工程（ステップS8）との間、および1次圧延工程（ステップS8）と1次焼結工程（ステップS10）との間のうち少なくともいずれかが7日未満である。

#### 【0041】

本実施の形態の超電導線材の製造方法は、超電導体の原料粉末 2a を金属で被覆した形態の線材を伸線する伸線工程（ステップ S 6）と、伸線工程（ステップ S 6）後に多芯線 1c を圧延する 1 次圧延工程（ステップ S 8）と、1 次圧延工程（ステップ S 8）後に多芯線 1 を焼結する 1 次焼結工程（ステップ S 10）と 1 次焼結工程（ステップ S 10）後に多芯線 1 を再び圧延する 2 次圧延工程（ステップ S 12）と、2 次圧延工程（ステップ S 12）後に多芯線 1 を再び焼結する 2 次焼結工程（ステップ S 14）とを備えている。伸線工程（ステップ S 6）と 1 次圧延工程（ステップ S 8）との間、1 次圧延工程（ステップ S 8）と 1 次焼結工程（ステップ S 10）、1 次焼結工程（ステップ S 10）と 2 次圧延工程（ステップ S 12）との間、および 2 次圧延工程（ステップ S 12）と 2 次焼結工程（ステップ S 14）との間のうち少なくともいずれか 1 つの間が 7 日未満である。

#### 【0042】

本実施の形態の製造方法によれば、大気中の  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および  $\text{O}_2$  が原料粉末 2a 内部またはフィラメント 2 内部に侵入する前に次の工程を行なうことができる。その結果、焼結時に異相が生成しにくくなり、線材の厚みが均一になるので、高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる。

#### 【0043】

本実施の形態の超電導線材の製造方法においては、7 日未満である工程間において、クラッド線 1b、多芯線 1c、または多芯線 1 を減圧雰囲気下で保持する保持工程（ステップ S 4、ステップ S 7、ステップ S 9、ステップ S 11、ステップ S 13）をさらに備えている。

#### 【0044】

クラッド線 1b、多芯線 1c、または多芯線 1 を減圧雰囲気下で保持することで、クラッド線 1b 内部、多芯線 1c 内部、または多芯線 1 内部に含まれていた  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および  $\text{O}_2$  などの残留物がクラッド線 1b、多芯線 1c、または多芯線 1 の両端部あるいは超電導体を被覆するシース部 3 を介して外部へ放出される。その結果、焼結時に異相が生成しにくくなり、線材の厚みが均一になるので、一層高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる。

#### 【0045】

本実施の形態の超電導線材の製造方法においては、保持工程（ステップ S 4、ステップ S 7、ステップ S 9、ステップ S 11、ステップ S 13）は窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気、あるいは乾燥空気雰囲気のうちいずれかの雰囲気で行なわれる。これにより、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および  $\text{O}_2$  などの不純物が保持工程中に原料粉末内部に侵入することを抑止できる。

#### 【0046】

本実施の形態の超電導線材の製造方法においては、保持工程（ステップ S 4、ステップ S 7、ステップ S 9、ステップ S 11、ステップ S 13）において、クラッド線 1b、多芯線 1c、または多芯線 1 は 80℃ 以上の温度に保持される。これにより、クラッド線 1b 内部、多芯線 1c 内部、または多芯線 1 の内部に含まれていた残留物が蒸発しやすくなるので、高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる。

#### 【0047】

なお、本実施の形態においては、各工程間において 7 日未満の保持工程（ステップ S 4、7、9、11、13）が行なわれる場合について示したが、本発明はこのような場合に限定されるものではなく、保持工程（ステップ S 4、7、9、11、13）は省略されてもよい。要は、伸線工程と 1 次圧延工程との間、1 次圧延工程と 1 次焼結工程との間、(k-1) 次焼結工程と k 次圧延工程との間、k 次圧延工程と k 次焼結工程との間のうち少なくともいずれか 1 つの間が 7 日未満であればよい。

#### 【0048】

また、本実施の形態においては、1 次焼結（ステップ S 10）の後に真空保持（ステップ S 11）、2 次圧延（ステップ S 12）、真空保持（ステップ S 13）、および 2 次焼結（ステップ S 14）が行なわれる場合について示したが、これらの工程は省略されても

よく、1次焼結（ステップS10）後に超電導線材が完成されてもよい。

#### 【0049】

また、本実施の形態においては、Bi2223相を有する多芯線のビスマス系の酸化物超電導線材の製造方法について説明を行っているが、本発明はビスマス系以外のイットリウム系などの他の組成を有する酸化物超電導線材の製造方法についても適応できる。また、単芯線の超電導線材の製造方法にも適用できる。

#### 【実施例】

##### 【0050】

以下、本発明の実施例について説明する。

##### 【0051】

###### （実施例1）

本実施例では、1次圧延（ステップS8）と1次焼結（ステップS10）との間を7日未満とすることの効果調べた。具体的には、Bi2223相の原料粉末2aを作製し（ステップS1）、原料粉末2aをパイプ3a内に充填し（ステップS2）、線材1aを作製した。次に、線材1aを伸線加工してクラッド線1bを作製し（ステップS3）、真空保持せずにクラッド線1bを多数束ねてパイプ3b内に嵌合し（ステップS5）多芯線1cを作製した。次に、多芯線1cを伸線加工した（ステップS6）。次に、多芯線1cに1次圧延加工を施し（ステップS8）、テープ状の多芯線1を得た。次に、真空保持せずに、大気中にて0日～14日の範囲で多芯線1を保管した後、多芯線1に1次焼結を施した（ステップS10）。次に、真空保持せずに2次圧延加工を施した（ステップS12）。次に、真空保持せずに多芯線1に2次焼結を施し（ステップS14）、長さ400mの超電導線材1を得た。次に、得られた超電導線材1を5分割し、それぞれの超電導線材1についての臨界電流値（A）を測定した。

##### 【0052】

図9は、本発明の実施例1における大気中保管日数と臨界電流値との関係を示す図である。なお、図9における縦軸は、測定した試料の中で最も高い臨界電流値に対する比で表わしている。

##### 【0053】

図9に示すように、大気中保管日数が7日以上の場合には、臨界電流値のばらつきが約13%以上もあるのに対し、大気中保管日数が7日未満の場合には、臨界電流値のばらつきは約5%しかない。また、大気中保管日数を好ましくは5日以内、さらに好ましくは3日以内とすることで、臨界電流値のばらつきがさらに小さくなることが分かる。このことから、1次圧延と1次焼結との間を7日未満、好ましくは5日以内、さらに好ましくは3日以内とすることで、高性能で均一な超電導線材を得ることができることが分かる。

##### 【0054】

###### （実施例2）

本実施例では、伸線工程（ステップS6）と1次圧延工程（ステップS8）との間を7日未満とすることの効果調べた。具体的には、Bi2223相の原料粉末2aを作製し（ステップS1）、原料粉末2aをパイプ3a内に充填し（ステップS2）、線材1aを作製した。次に、線材1aを伸線加工してクラッド線1bを作製し（ステップS3）、真空保持せずにクラッド線1bを多数束ねてパイプ3b内に嵌合し（ステップS5）多芯線1cを作製した。次に、多芯線1cを伸線加工した（ステップS6）。次に、真空保持せずに、大気中にて0日～19日の範囲で多芯線1cを保管した後、多芯線1cに1次圧延加工を施し（ステップS8）、テープ状の多芯線1を得た。次に、多芯線1に1次焼結を施し（ステップS10）、真空保持せずに2次圧延加工を施した（ステップS12）。次に、真空保持せずに多芯線1に2次焼結を施し（ステップS14）、長さ400mの超電導線材1を得た。次に、得られた超電導線材1を5分割し、それぞれの超電導線材1についての臨界電流値（A）を測定した。

##### 【0055】

図10は、本発明の実施例2における大気中保管日数と臨界電流値との関係を示す図で

ある。なお、図10における縦軸は、測定した試料の中で最も高い臨界電流値に対する比で表わしている。

#### 【0056】

図10に示すように、大気中保管日数が7日以上の場合には、臨界電流値のばらつきが約10%以上もあるのに対し、大気中保管日数が7日未満の場合には、臨界電流値のばらつきは最大でも約2%しかない。また、大気中保管日数を好ましくは5日以内、さらに好ましくは3日以内とすることで、臨界電流値のばらつきがさらに小さくなることが分かる。このことから、伸線と1次圧延との間を7日未満、好ましくは5日以内、さらに好ましくは3日以内とすることで、高性能で均一な超電導線材を得ることができることが分かる。

#### 【0057】

##### (実施例3)

本実施例では、1次圧延(ステップS8)と1次焼結(ステップS10)との間で線材を80℃以上の温度で保持することの効果を調べた。具体的には、多芯線1cに1次圧延加工を施し(ステップS8)、テープ状の多芯線1を得た後、試料4については室温、試料5については50℃、試料6については80℃、試料7については300℃で、3日間(72時間)多芯線1をそれぞれ保管し、それから1次焼結を施した(ステップS10)。なお、これ以外の製造工程は実施例1とほぼ同様の製造工程を経たのでその説明を省略する。こうして、長さ400mの超電導線材1を2本ずつ製造した。次に、得られた超電導線材1を5分割し、それぞれの超電導線材1についての臨界電流値(A)を測定した。この結果を表1に示す。

#### 【0058】

【表1】

試料No.		臨界電流値 (A)
4	ロットA	80~90
	ロットB	80~90
5	ロットA	80~90
	ロットB	80~90
6	ロットA	85~90
	ロットB	85~90
7	ロットA	85~90
	ロットB	85~90

#### 【0059】

表1に示すように、試料4および5については、ロットA、ロットBのいずれの臨界電流値も80~90(A)であった。一方、試料6および7については、ロットA、ロットBのいずれの臨界電流値も85~90(A)であった。

#### 【0060】

以上の結果から、試料4および5の臨界電流値に比べて試料6および7の臨界電流値が大きくなっており、ばらつきも小さくなっているため、1次圧延と1次焼結との間で線材を80℃以上で保持することで、高性能な超電導線材を得ることができることが分かる。

#### 【0061】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

## 【0062】

【図1】超電導線材の構成を概念的に示す部分断面斜視図である。

【図2】本発明の一実施の形態における超電導線材の製造方法を示すフロー図である。

【図3】図2の工程を示す第1図である。

【図4】図2の工程を示す第2図である。

【図5】図2の工程を示す第3図である。

【図6】図2の工程を示す第4図である。

【図7】図2の工程を示す第5図である。

【図8】図2の工程を示す第6図である。

【図9】本発明の実施例1における大気中保管日数と臨界電流値との関係を示す図である。

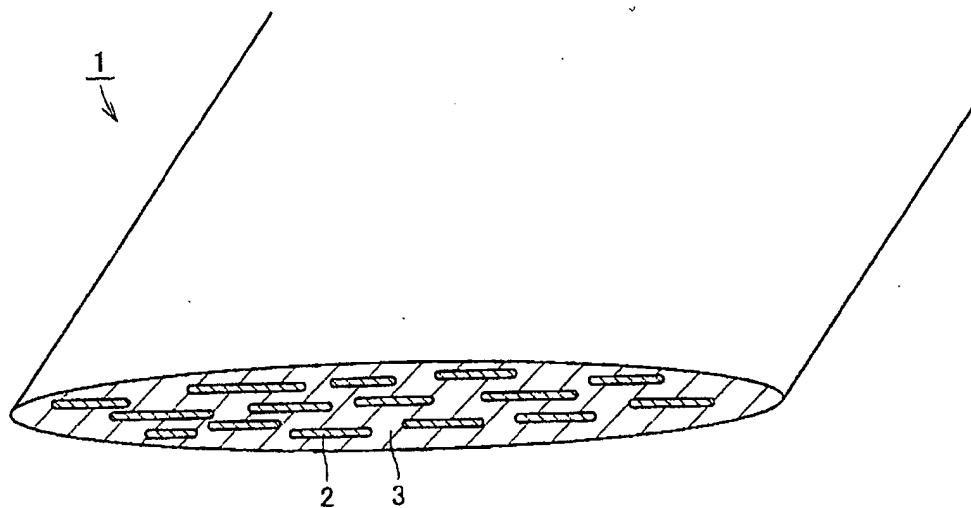
【図10】本発明の実施例2における大気中保管日数と臨界電流値との関係を示す図である。

## 【符号の説明】

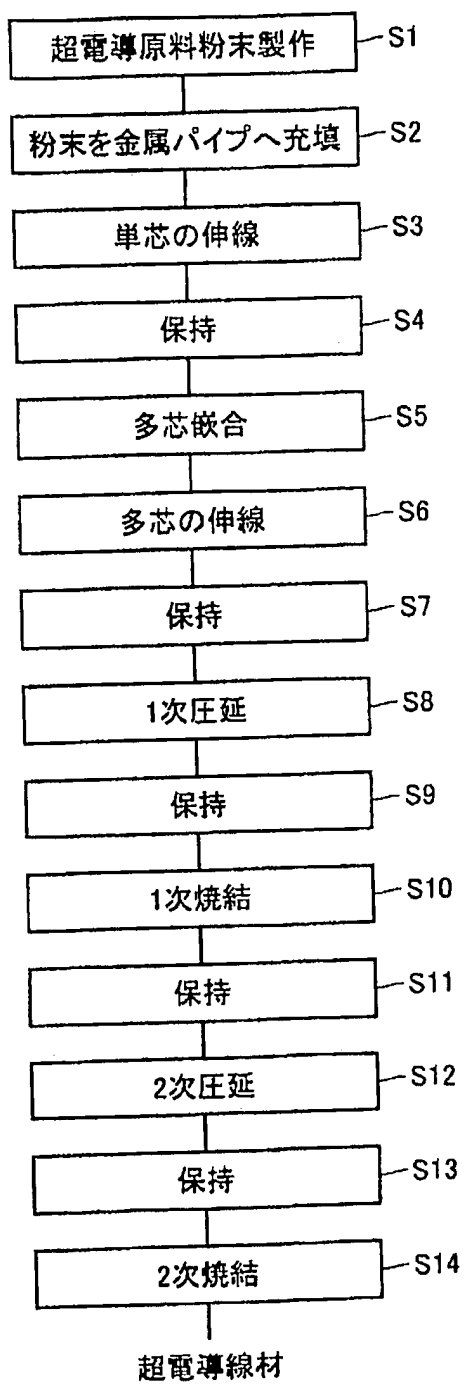
## 【0063】

1 超電導線材（多芯線）、1a 線材、1b クラッド線、1c 多芯線、2 超電導体フィラメント、2a 原料粉末、3 シース部、3a, 3b パイプ、20 筐体、21 排気管、22 保持台、23 ヒータ。

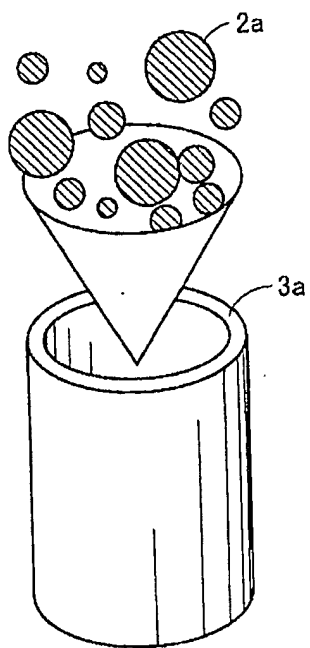
【書類名】図面  
【図 1】



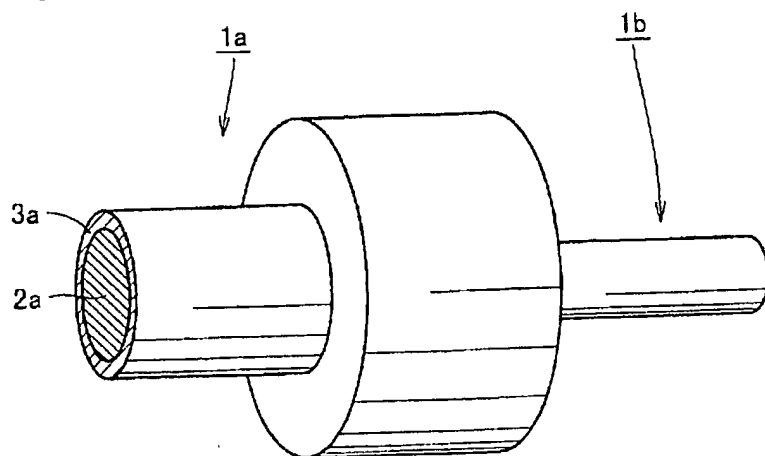
【図 2】



【図 3】

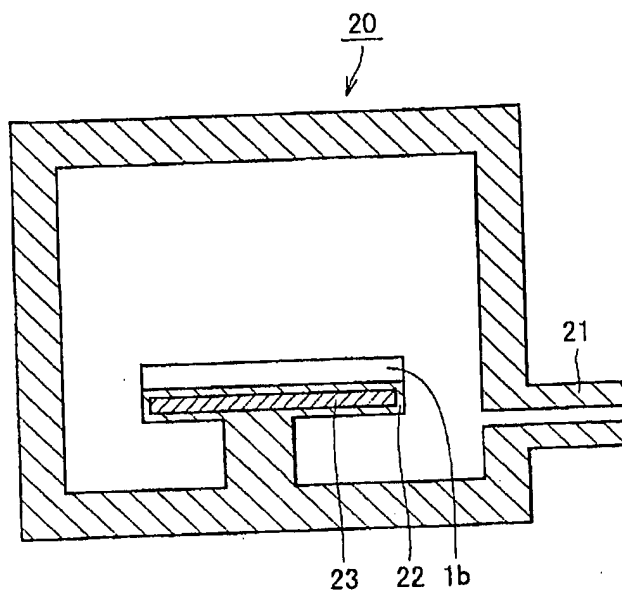


【図 4】

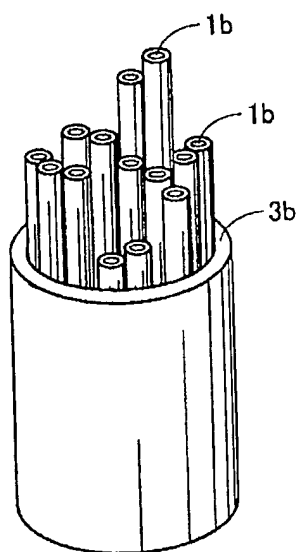




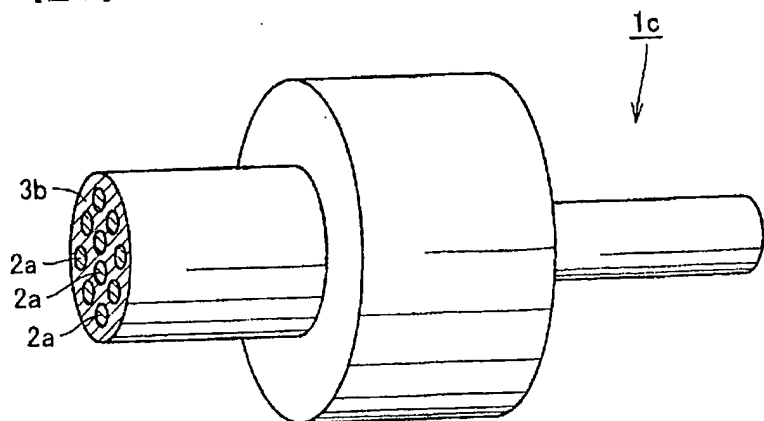
【図 5】



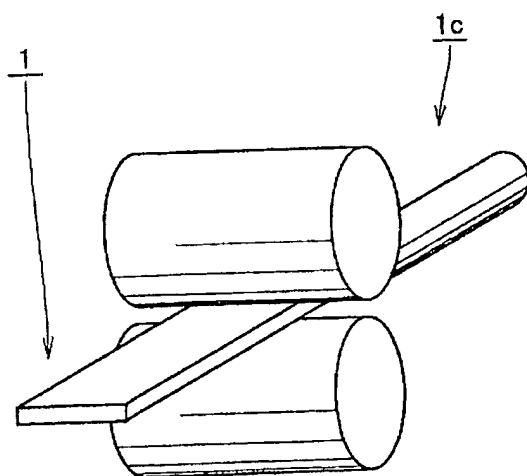
【図 6】



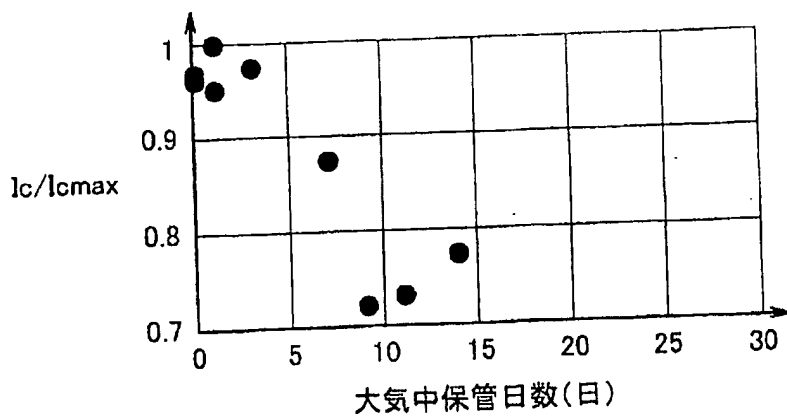
【図 7】



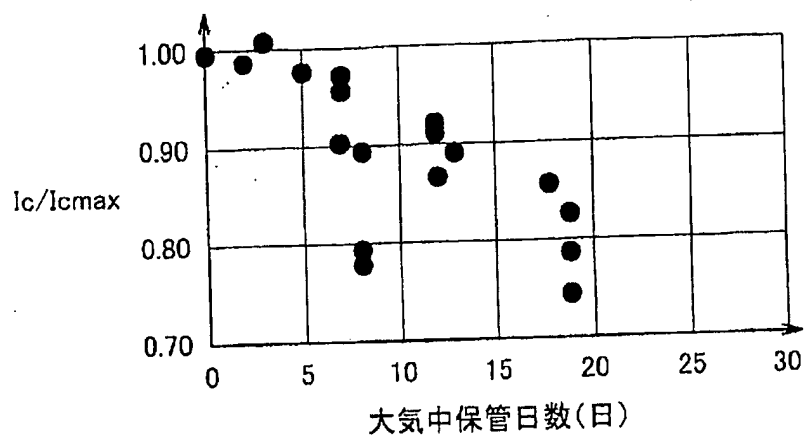
【図 8】



【図 9】



【図10】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 高性能で均一な性能の超電導線材を得ることができる超電導線材の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の超電導線材の製造方法は、超電導体の原料粉末 2 a を金属で被覆した形態の線材 1 a を伸線する伸線工程（ステップ S 6）と、伸線工程（ステップ S 6）後に多芯線 1 c を圧延する 1 次圧延工程（ステップ S 8）と、1 次圧延工程（ステップ S 8）後に多芯線 1 を焼結する 1 次焼結工程（ステップ S 10）とを備えている。伸線工程（ステップ S 6）と 1 次圧延工程（ステップ S 8）との間、および 1 次圧延工程（ステップ S 8）と 1 次焼結工程（ステップ S 10）との間のうち少なくともいずれかが 7 日未満である。

## 【選択図】

図 2

特願 2004-186478

出願人履歴情報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏名

住友電気工業株式会社